

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-194542

(43)Date of publication of application : 29.07.1997

(51)Int.Cl.

C08F279/02
C08F265/06
C08F285/00
C08L 33/14
C08L 51/00

(21)Application number : 08-030062 (71)Applicant : KURARAY CO LTD

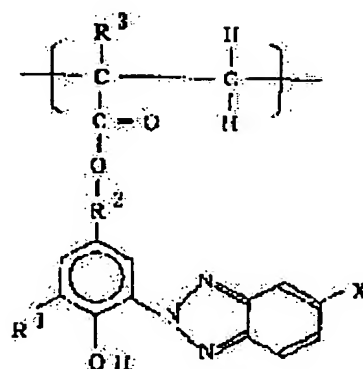
(22)Date of filing : 24.01.1996 (72)Inventor : MIYAKE KATSUJI
HOSHIBA TAKAO
OTANI MITSUO

(54) ACRYLIC MULTI-STAGED POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an acrylic multi-staged polymer containing specific monomer units in a prescribed amount, excellent in hot water whitening resistance, UV light-shielding property and impact-resistant retainability, and suitable for films, etc.

SOLUTION: This acrylic multi-staged polymer is produced by graft-polymerizing ≥ 0.05 wt.% of the units of a monomer of the formula (X is H, a halogen; R¹ is H, methyl, a tertiary 4-6C alkyl; R² is a 2-10C alkylene; R³ is R¹) to a crosslinked elastomer consisting mainly of diene monomer units (e.g. 1,3-butadiene units) and/or alkyl acrylate units (e.g. methyl acrylate units). The particle diameter of the multi-staged polymer is preferably $\leq 0.1 \mu\text{m}$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-194542

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 279/02	MQP		C 0 8 F 279/02	MQP
265/06	MQM		265/06	MQM
285/00	MQX		285/00	MQX
C 0 8 L 33/14	L J B		C 0 8 L 33/14	L J B
51/00	L K P		51/00	L K P
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-30062

(22) 出願日 平成8年(1996)1月24日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 三宅 克二

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株式会社クラレ内

(72) 発明者 干場 孝男

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株式会社クラレ内

(72) 発明者 大谷 三夫

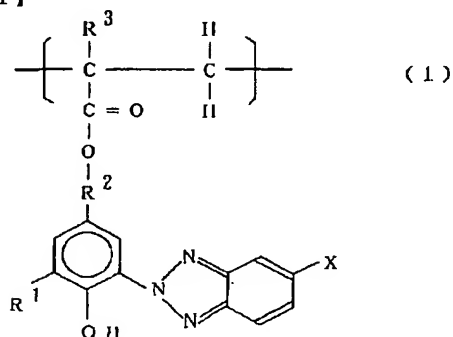
新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 アクリル系多段階重合体

(57) 【要約】

【解決手段】 ジエン系単量体単位および／またはアクリル酸アルキルエステル単位を主体とする架橋弾性体を含む多段階重合体において、その少なくとも1段階の重合体が、下記の一般式(1)で示される単量体を少なくとも0.05重量%含有してなるアクリル系多段階重合体。

【化1】



は水素原子、メチル基、炭素数4～6のt-アルキル基より成る群から選択されるものであり、R²は直鎖または分岐鎖状の炭素数2～10のアルキレン基であり、R³は水素原子またはメチル基である。)

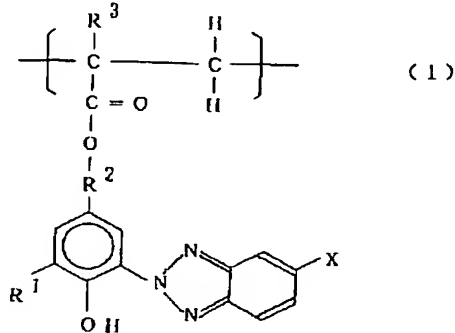
【効果】 本発明のアクリル系多段階重合体は、耐温水白化性、紫外線遮断性能および耐衝撃保持性に優れており、フィルムとして好適に用いられる。

(式中、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、R¹

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジエン系単量体単位および／またはアクリル酸アルキルエステル単位を主体とする架橋弾性体を含む多段階重合体において、その少なくとも1段階の重合体が、下記の一般式(1)で示される単量体単位を少なくとも0.05重量%含有することを特徴とするアクリル系多段階重合体。

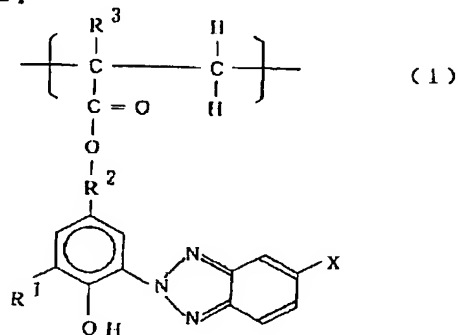
【化1】



(式中、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、R¹は水素原子、メチル基、炭素数4～6のt-アルキル基より成る群から選択されるものであり、R²は直鎖または分岐鎖状の炭素数2～10のアルキレン基であり、R³は水素原子またはメチル基である。)

【請求項2】 下記の一般式(1)で示される単量体単位を少なくとも0.05重量%含有する重合体が、ジエン系単量体単位および／またはアクリル酸アルキルエステル単位を主体とする架橋弾性体とグラフト結合していることを特徴とするアクリル系多段階重合体。

【化2】



(式中、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、R¹は水素原子、メチル基、炭素数4～6のt-アルキル基より成る群から選択されるものであり、R²は直鎖または分岐鎖状の炭素数2～10のアルキレン基であり、R³は水素原子またはメチル基である。)

【請求項3】 多段階重合体の粒子径が、0.1μm以下である請求項1または2に記載のアクリル系多段階重合体。

【請求項4】 請求項1～3に記載のアクリル系多段階重

合体からなるフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は耐温水白化性、紫外線遮断性能および耐衝撃保持性能に優れたアクリル系多段階重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】一般にプラスチックの屋外での劣化は、太陽光線中の紫外線による劣化が主因であり、これに空气中の酸素および水分、温度等が組み合わされて劣化が促進されるため、プラスチックの劣化を阻止するには、紫外線を遮断したり、その作用を防止することが効果的であるといわれている。紫外線を遮断する方法の一つとしてカーボンブラック、酸化チタン等の顔料を添加する方法があるが、この方法は自由な色付けができなかったり、性能が十分でなく満足できるものが少ないのが実状である。

【0003】そこで、プラスチックに耐候性を付与するために、透明性、耐候性に優れているアクリル系樹脂、

特に耐衝撃性が要求される場合には架橋弾性体を含むアクリル系多段階重合体に紫外線吸収剤を混合して得られるフィルムを、プラスチックの表面にラミネートする方法が一般に用いられている。しかしながら、フィルムの紫外線遮断性能は、単位表面積当たりの紫外線吸収剤の量に比例するので、フィルムを薄くすればするほど大量の紫外線吸収剤を混合する必要が生じ、例えば、厚さ0.2mm以下(通常は0.04～0.1mm)のフィルムにおいては、通常使用されている厚さ1mm以上のシートと同程度の紫外線遮断性能を付与するためには、少なくとも1重量%以上の紫外線吸収剤を混合する必要がある。このため、押出成形等の方法によりフィルムを成形した場合、押出成形機のベント詰まりや冷却ロールの白化という操作上の問題を生じ、また、さらに多量混合が必要な場合にはフィルム表面を粗面化、マイグレーション、樹脂表面への溶出(ブリードアウト)といった問題点が生じていた。

【0004】また、たとえ多くの紫外線吸収剤を添加したとしても、アクリル系樹脂と一般の紫外線吸収剤は相溶性が悪く、また低分子化合物であるため、押出成形の際その一部が揮発して所望の性能が得られなかったり、時にはアクリル系樹脂外へ飛散して紫外線の遮断が経時的に低下するという問題点もあった。例えば、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を基材樹脂として、この表面に紫外線吸収剤を混合した薄層のアクリル系樹脂を配した共押出による積層板が提案されているが、共押出時シートダイは基材樹脂の熔融状態を保つために高温に保たれ、さらにシートダイ中で高温で熔融した基材樹脂と接触するため、アクリル系樹脂はアクリル系樹脂単独で成形する温度よりも高温の状態下に置かれることになる。このため、アクリル系樹脂に混合された紫外線吸収剤は

3

揮発しやすく、上記の問題点が顕著に発生する。また架橋弾性体を含むアクリル系多段階重合体を用いた場合においては、架橋弾性体が劣化し、その特長である耐衝撃性が低下するという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような問題点を解決するため、通常、①ベント詰まりや冷却ロールの白化を生じたときには装置の運転を停止し、白化物等を機械的に除去する方法や、②特定の紫外線吸収剤を選択し混合する方法（特開昭59-78252号公報、特開平60-38411号公報、特開平2-88664号公報、特開平5-255447号公報、特開平6-53733号公報等参照）で対処しているが、上記①の方法では、生産性が低下し、コストのアップやフィルム表面性の低下が避けられない。また上記②の方法では、アクリル系樹脂は吸湿性が比較的大きく、温水浸漬時や屋外で用いた場合、混合している紫外線吸収剤がアクリル樹脂表面から浸出し、紫外線遮断性能が低下したり、フィルムが白化したりするなどの問題があった。特にフィルムが透明である場合には、フィルムの白化現象は透明性を低下させるため、その商品価値を著しく損なうことになる。かくして、本発明の目的は、耐白化性、耐候性および耐衝撃性の長期間にわたる保持性に優れたアクリル系多段階重合体およびそれからなるフィルムを提供することである。

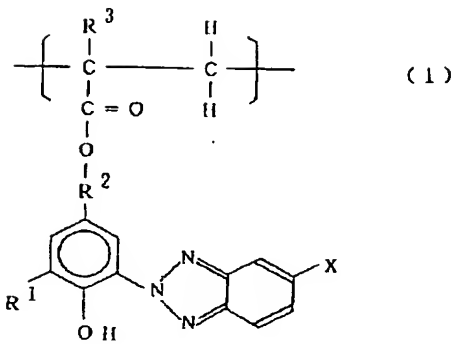
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、架橋弾性体への紫外線的作用を防ぎ架橋弾性体の劣化を抑え耐衝撃性を保持するために、紫外線吸収性のある特定の単量体を架橋弾性体に含有させるか、あるいはグラフト重合させることで、より積極的に架橋弾性体近傍へ紫外線吸収性のある特定の単量体を局在化することが可能となり、これにより架橋弾性体への紫外線的作用を防ぎ、耐衝撃性の低下を抑え、耐温水白化性に優れたアクリル系多段階重合体を得られることを見出し、本発明を完成した。

【0007】即ち、上記目的は、本発明によれば、ジエン系単量体単位および／またはアクリル酸アルキルエステル単位を主体とする架橋弾性体を含む多段階重合体において、その少なくとも1段階の重合体が、下記の一般式(1)で示される単量体単位を少なくとも0.05重量%含有するアクリル系多段階重合体、および下記の一般式(1)で示される単量体単位を少なくとも0.05重量%含有する重合体がジエン系単量体単位および／またはアクリル酸アルキルエステル単位を主体とする架橋弾性体とグラフト結合しているアクリル系多段階重合体により達成することができる。

【0008】

【化3】



【0009】（式中、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、R¹は水素原子、メチル基、炭素数4～6のt-アルキル基より成る群から選択されるものであり、R²は直鎖または分枝鎖状の炭素数2～10のアルキレン基であり、R³は水素原子またはメチル基である。）

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる架橋弾性体は、ジエン系単量体単位および／またはアクリル酸アルキルエステル単位を主体とするものであり、これらを構成する単量体を重合して得ることができる。ジエン系単量体としては、特に制限されないが、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が好ましく用いられる。またアクリル酸アルキルエステルとしては、重合反応性やコストの点などから、アルキル基の炭素数が1～8であるものが好ましく、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチルなどが挙げられる。これらの単量体は2種以上を併用してもよい。

【0011】さらに要すれば、上記架橋弾性体としては、前記ジエン系単量体やアクリル酸アルキルエステルと共重合可能な他のエチレン系単量体を共重合させたものでもよい。共重合可能な他のエチレン系単量体としては、例えば、塩化ビニル、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレンなどの芳香族ビニル誘導体、塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カルシウムなどのアクリル酸及びその塩、メタクリル酸メチル、β-ヒドロキシエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのアクリル酸エステル誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸カルシウムなどのメタクリル酸及びその塩、β-ヒドロキシエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、メタクリルアミド、ポリエチレングリコールメタクリレート類などのメタクリル酸エステル誘導体などを挙げることができる。

【0012】架橋弾性体には、好ましくは架橋性の1分子当たり2個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体が共重合せしめられる。この多官能性単量体は通常使用されるものでよく、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレートおよびこれらのアクリレート類、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリムマレート、ジビニルアジペート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアネートなどを使用することができる。これら多官能性単量体は2種以上使用してもよい。

【0013】架橋弾性体としては、前記ジエン系単量体および/またはアクリル酸アルキルエステル40～100重量%と他のエチレン系単量体0～60重量%とを含む単量体に対して、共重合可能な前記多官能性単量体0～20重量%からなるものが好ましく、ジエン系単量体および/またはアクリル酸アルキルエステル60～100重量%と他のエチレン系単量体0～40重量%とを含む単量体に対して、共重合可能な多官能性単量体0～5重量%からなるものがより好ましい。また、耐候性を向上させる目的で、前記アクリル酸アルキルエステル60～100重量%とメタクリル酸メチルなどのメタクリル酸アルキルエステル（アルキル基の炭素数が1～4）0～40重量%との単量体に対して、共重合可能な前記多官能性単量体0.5～5重量%からなる架橋アクリル酸エステル系弾性体が好ましく採用される。

【0014】本発明のアクリル系多段重合体は、上記架橋弾性体を、少なくとも1段階内在させるものであって、架橋弾性体を「軟」、硬質重合体を「硬」として表現した場合、構造的には軟-硬の2段階重合体、硬-軟-硬もしくは軟-硬-硬の3段階重合体、軟-硬-軟-硬や硬-軟-軟-硬等の4段階重合体などの構成が可能である。硬質重合体とは、メタクリル酸メチル単位を主体とするものであり、メタクリル酸メチル単位を50重量%以上、好ましくは60重量%以上と、これと共重合可能な他のエチレン系単量体単位50重量%以下、好ましくは40重量%以下と、所望により上記多官能性単量体単位0～5重量%とから構成されるものが好ましい。

【0015】アクリル系多段重合体の最終段階である硬質重合体としては、混練溶融性の点から、メタクリル酸メチル単位50重量%以上とこれと共重合可能な他のエチレン系単量体単位50重量%以下とから成る熱可塑性の重合体によって構成されることが好ましい。この最終段階重合体は必要に応じてメルカプタン類等の連鎖移動剤を用い重合度調整を行うことも可能である。

【0016】本発明のアクリル系多段重合体における、一般式(1)で示される単量体単位は、上記のいずれの

段階の重合体に導入することも可能であるが、より効果的には、架橋弾性体製造段階もしくはこれとグラフト結合する次の段階に導入することが好ましい。一般式

(1)で示される単量体単位を構成する代表的な単量体としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシエチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシプロピルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシプロピルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシプロピル-3'-t-ブチルルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【0017】上記の一般式(1)で示されるの単量体単位を含む重合体において、その重合体中における単量体単位の含有割合は、通常0.05重量%以上、好ましくは0.5重量%以上、さらに好ましくは1重量%以上である。その含有割合が0.05重量%未満では、耐紫外線性が十分ではなく好ましくない。一方、一般式(1)で示される単量体単位の含有割合の上限には特に制限がないが、重合操作性等の点で30重量%以下とするのが妥当である。

【0018】一般式(1)で示される単量体単位をアクリル系多段重合体に導入する方法としては、特に制限されないが、通常一般式(1)で示される単量体単位を構成する単量体を添加する段階のモノマー系に事前に溶解させる方法が採用される。本発明のアクリル系多段重合体の粒子径は、通常0.5μm以下、好ましくは0.2μm以下、更に好ましくは0.1μm以下である。粒子径が0.5μmを越える場合は、単位体積当たりのアクリル系多段重合体が疎となりその耐紫外線性が低下する傾向があり、必ずしも好ましくない。粒子径を小さくする事により、アクリル系多段重合体自体の耐紫外線性を向上させるばかりでなく、フィルムやシートなどとした場合の紫外線遮断効果も著しく改善させることができる。このため本発明のアクリル系多段重合体の粒子径の下限は特に限定されないが、粒径を小さくすることに起因するエマルジョンの濃度が増加するなど重合操作上の観点から、0.01μm以上であることが好ましい。

【0019】上記アクリル系多段重合体は、一般的には乳化重合法により、得ることができる。具体的な重合方法としては、特に制限はなく公知の方法が使用でき、例えば、特開昭53-58554号公報、特開昭57-140161号公報、特開昭57-147539号公報、特開昭64-66221号公報、特開平3-39350号公報、米国特許第3793402号明細書、米国特許第3808180号明細書、米国特許第4433103号明細書などに開示されているような重合方法が採

用できる。アクリル系多段重合体を含むエマルジョンは、通常の凝固(例えば塩を用いた凝固)と洗浄とにより、または噴霧、凍結乾燥などによる処理によりアクリル系多段重合体が分離回収される。

【0020】アクリル系多段重合体には、目的に応じて他の紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、老化防止剤等の公知の添加剤などを配合することができる。これら添加剤の配合量は、本発明の目的に支障のない範囲であれば特に制限されないが、通常アクリル系多段重合体の総量に対して0.01~20重量%の範囲で用いるのがよい。本発明のアクリル系多段階重合体は、通常粉体状のままあるいはペレット状として、これを押出成形することにより、フィルムを形成することができるし、共押出により積層体上にフィルム状物を設けることもできる。

【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。実施例中の部はすべて重量部である。なお実施例中の略語は下記のとおりである。

MMA：メタクリル酸メチル

BA：アクリル酸ブチル

ALMA：アリルメタクリレート

CHP：クメンハイドロパーオキシサイト

LM：ラウリルメルカプタン

Fe：硫酸第一鉄

また、表1~表4中の物性値は下記の方法により測定した。

【0022】(紫外線遮断性) サンプルの紫外線波長(340nm)における透過率を測定した。

(耐衝撃保持性) サンプルをスーパーUVテスターを用*30

混合物(1)：脱イオン水：150部

ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム：1.8部

ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート：0.425部

Fe：0.015部

ピロリン酸ナトリウム：0.24部

混合物(2)：MMA：6部

BA：2.4部

ALMA：0.2部

CHP：0.07部

混合物(3)：2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール：2部

MMA：11.66部

BA：0.24部

LM：0.06部

CHP：0.074部

混合物(4)：MMA：56.94部

BA：1.16部

LM：0.29部

CHP：0.36部

【0025】このようにして得られたラテックスを常法 50 に従い塩析、凝固させたのち熱処理し、冷却後、脱水、

*いて温度63℃にて500時間曝露し、曝露前のアイゾッド衝撃値を100%とし500時間後の衝撃値を測定し百分率で表わした。

(耐温水白化性) サンプルを80℃の温水に12時間浸漬した後、室温の蒸留水に浸漬し、サンプルを室温まで冷却させたのち取り出し、ガーゼで表面の水分を拭き取り温水白化状態の観察、温水浸漬前後の光線透過率(可視光線;波長600nm)の測定を行った。白化状態は目視観察により以下のようにランク付けした。

○：白化なし

△：やや白化

×：著しく白化

【0023】実施例1

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、モノマー導入管および還流冷却器を備えた反応容器内に下記混合物(1)を仕込み、器内を窒素ガスで十分に置換し実質的に酸素の影響がない状態としたのち、内温を70℃に設定した。そののち、下記混合物(2)を一括で加え第一段階の重合を開始し、重合転化率を98%以上にして架橋弾性体を含む第一段階のラテックスを得た。得られた架橋弾性体の平均粒子径は0.05μmであった。つぎに下記混合物(3)を0.5時間で連続的に添加して重合させ、添加終了後さらに1時間重合を継続し重合転化率を98%以上とした。それに続いて混合物(4)を1.5時間で連続的に添加して重合させ、添加終了後さらに1時間重合を継続し、重合転化率を98%以上にして重合を完了し、ラテックスを得た。粒子径は、0.08μmであった。

【0024】

洗浄、乾燥を行いアクリル系多段重合体を得た。得られた重合体を40mm押出機でペレット化した。得られたペレットを十分に乾燥した後、Tダイ押出法および射出成形機により、厚さ50 μ mのフィルムおよび厚さ3mmの平板を製造した。50 μ mフィルムは紫外線遮断性能の測定に使用し、3mm平板は耐衝撃性および耐温水白化性の測定に用いた。紫外線遮断性能の結果を表1に、耐衝撃保持性の結果を表2に、耐温水白化の結果を表3に示す。

【0026】実施例2および比較例1～3

ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム量およびFe量を変更する以外は実施例1と同様の重合条件で重合し、表1に示される粒子径のラテックスを得た。得られたラテックスは実施例1と同様に処理して厚さ50 μ mのフィルムを製膜し、紫外線吸収能を測定した。結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

表1

実施例番号	粒径 μ m	紫外線透過率%
実施例1	0.08	1
2	0.05	1以下
比較例1	0.15	5
2	0.20	10
3	0.50	20

20

*

混合物(1)：脱イオン水：150部

ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム：1.8部

ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート：0.425部

Fe：0.015部

ピロリン酸ナトリウム：0.24部

混合物(2)：MMA：6部

BA：24部

ALMA：0.2部

CHP：0.075部

混合物(3)：2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール：2部

MMA：68.6部

BA：1.4部

LM：0.35部

CHP：0.44部

得られたラテックスは実施例1と同様に処理して射出成形機を用いて3mm厚の平板を成形し、耐衝撃性の評価に用いた。結果を表2に示す。

【0030】比較例4

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールを添加しな

*【0028】実施例3

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、モノマー導入管および還流冷却器をそなえた反応容器内に下記混合物(1)を仕込み、器内を窒素ガスで十分に置換し実質的に酸素の影響がない状態としたのち、内温を70℃に設定した。そののち、下記混合物(2)を一括で加え第一段階の重合を開始し、重合転化率が98%以上にして架橋弾性体を含む第一段階のラテックスを得た。得られた架橋弾性体の平均粒子径は0.05 μ mであった。つぎに下記混合物(3)を2時間で連続的に添加して重合させ、添加終了後さらに1時間重合を継続し、重合転化率を98%以上にして重合を完了し、第2段階のラテックスを得た。粒子径は、0.08 μ mであった。

【0029】

い以外は実施例3と同様にしてラテックスを得た。粒径は0.08 μ mであった。得られたラテックスを実施例1と同様に処理して射出成形機を用いて3mm厚の平板を成形し、耐衝撃性の評価に用いた。結果を表2に示す。

【0031】比較例5

前記比較例4において得られた重合体100部に対し、

50

紫外線吸収剤2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール2部を添加し、実施例1に示した方法でペレット化し、射出成形機により平板(厚さ3mm)を作製し、耐衝撃保持性および耐温水白化の評価に用いた。耐衝撃保持性の結果を表2に、耐温水白化評価結果を表3に示す。

【0032】

【表2】

表2

実施例番号	耐衝撃保持率%
実施例1	95
3	90
比較例4	40
5	45

*【0033】比較例6~7

前記比較例4において得られた重合体100部に対し、表3に示した紫外線吸収剤2部を添加し、実施例1に示した方法でペレット化し、射出成形機により平板(厚さ3mm)を作製し、耐温水白化の評価に用いた。耐温水白化評価結果を表3に示す。

【0034】

【表3】

*
表3

実施例番号	紫外線吸収剤		耐温水白化性		
	名称	分子量	白化状態	光線透過率%	
				浸漬前	浸漬後
実施例1	—		○	91	91
3	—		○	91	91
比較例5	A	225	×	91	63
6	B	448	×	91	34
7	C	659	△	91	81

【0035】

紫外線吸収剤A: 2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール

B: 2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α,α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール

C: 2,2-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-2H-ベンゾトリアゾール-イル]フェノール]

【0036】

温水白化性、紫外線遮断性能および耐衝撃保持性に優れ

【発明の効果】本発明のアクリル系多段階重合体は、耐 40 ており、フィルムとして好適に用いられる。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成14年8月28日(2002. 8. 28)

【公開番号】特開平9-194542

【公開日】平成9年7月29日(1997. 7. 29)

【年通号数】公開特許公報9-1946

【出願番号】特願平8-30062

【国際特許分類第7版】

C08F 279/02 MQP

265/06 MQM

285/00 MQX

C08L 33/14 LJB

51/00 LKP

【F I】

C08F 279/02 MQP

265/06 MQM

285/00 MQX

C08L 33/14 LJB

51/00 LKP

【手続補正書】

【提出日】平成14年6月4日(2002. 6. 4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

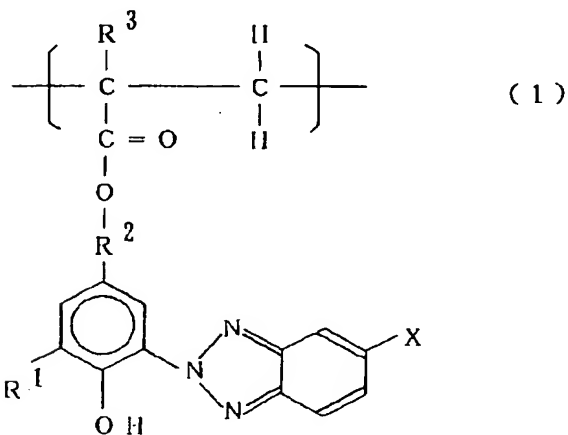
【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジエン系単量体単位および／またはアクリル酸アルキルエステル単位を主体とする架橋弾性体を含む多段階重合体において、その少なくとも1段階の重合体が、下記の一般式(1)で示される単量体単位を少なくとも0.05重量%含有し、粒子径が0.1μm以下であることを特徴とするアクリル系多段階重合体。

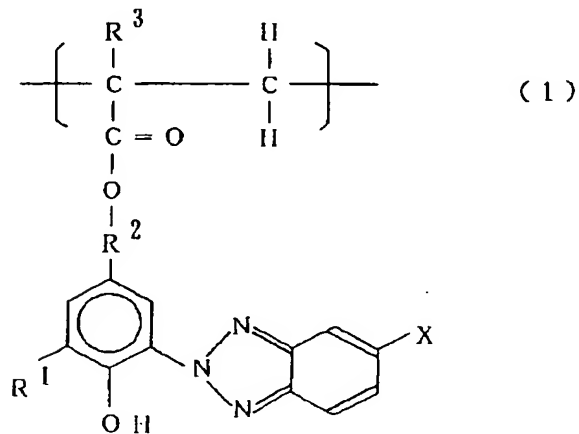
【化1】



(式中、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、R¹は水素原子、メチル基、炭素数4～6のt-アルキル基より成る群から選択されるものであり、R²は直鎖または分岐鎖状の炭素数2～10のアルキレン基であり、R³は水素原子またはメチル基である。)

【請求項2】 下記的一般式(1)で示される単量体単位を少なくとも0.05重量%含有する重合体が、ジエン系単量体単位および／またはアクリル酸アルキルエステル単位を主体とする架橋弾性体とグラフト結合していることを特徴とする請求項1に記載のアクリル系多段階重合体。

【化2】



(式中、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、R¹は水素原子、メチル基、炭素数4～6のt-アルキル基

より成る群から選択されるものであり、 R^2 は直鎖または分枝鎖状の炭素数 2～10 のアルキレン基であり、 R^3 は水素原子またはメチル基である。)

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載のアクリル系多段重合体からなるフィルム。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような問題点を解決するため、通常、①ベント詰まりや冷却ロールの白化を生じたときには装置の運転を停止し、白化物等を機械的に除去する方法や、②特定の紫外線吸収剤を選択し混合する方法（特開昭 59-78252 号公報、特開平 60-38411 号公報、特開平 2-88664 号公報、特開平 5-255447 号公報、特開平 6-53733 号公報等参照）で対処しているが、上記①の方法では、生産性が低下し、コストのアップやフィルム表面性の低下が避けられない。また上記②の方法では、アクリル系樹脂は吸湿性が比較的大きく、温水浸漬時や屋外で用いた場合、混合している紫外線吸収剤がアクリル樹脂表面から浸出し、紫外線遮断性能が低下したり、フィルムが白化したりするなどの問題があった。特にフィルムが透明である場合には、フィルムの白化現象は透明性を低下させるため、その商品価値を著しく損なうことになる。かくして、本発明の目的は、耐白化性、耐候性および耐衝撃性の長期間にわたる保持性に優れたアクリル系多段重合体およびそれからなるフィルムを提供することである。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】即ち、上記目的は、本発明によれば、ジェン系単量体単位および／またはアクリル酸アルキルエステル単位を主体とする架橋弾性体を含む多段階重合体において、その少なくとも 1 段階の重合体が、下記の一般式 (1) で示される単量体単位を少なくとも 0.05 重量%含有し、粒子径が $0.1 \mu m$ 以下であるアクリル系多段階重合体、または下記の一般式 (1) で示される単量体単位を少なくとも 0.05 重量%含有する重合体がジェン系単量体単位および／またはアクリル酸アルキルエステル単位を主体とする架橋弾性体とグラフト結合し、粒子径が $0.1 \mu m$ 以下であるアクリル系多段階重合体により達成することができる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】架橋弾性体には、好ましくは架橋性の 1 分子当たり 2 個以上の非共役二重結合を有する多官能性単量体が共重合せしめられる。この多官能性単量体は通常使用されるものでよく、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレートおよびこれらのアクリレート類、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルマレエート、ジビニルアジペート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアネートなどを使用することができる。これら多官能性単量体は 2 種以上使用してもよい。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】本発明のアクリル系多段重合体における、一般式 (1) で示される単量体単位は、上記のいずれの段階の重合体に導入することも可能であるが、より効果的には、架橋弾性体製造段階もしくはこれとグラフト結合する次の段階に導入することが好ましい。一般式

(1) で示される単量体単位を構成する代表的な単量体としては、例えば、2- (2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシエチルフェニル) -2H-ベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシエチルフェニル) -5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシプロピルフェニル) -2H-ベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシプロピルフェニル) -5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシプロピ-3'-tert-ブチルフェニル) -2H-ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】比較例 4

2- (2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシエチルフェニル) -2H-ベンゾトリアゾールを添加しない以外は実施例 3 と同様にしてラテックスを得た。粒径は $0.08 \mu m$ であった。得られたラテックスを実施例 1 と同様に処理して射出成形機を用いて 3 mm 厚の平板を成

形し、耐衝撃性の評価に用いた。結果を表 2 に示す。